

明 細 書

金属ナノコロイド液、金属担持体の製造方法及び金属担持体

技術分野

- [0001] 本発明は、金属ナノコロイド液、該金属ナノコロイド液を用いた金属担持体の製造方法及び金属担持体に関する。さらに詳しくは、本発明は、実質上保護コロイド形成剤を含有せず、平均粒径1〜20nm程度の金属ナノコロイド粒子を、比較的高濃度で含有しても長時間にわたって分散安定性の良好な金属ナノコロイド液、該金属ナノコロイド液を用いて、各種分野において有用な金属担持体を製造する方法及び金属担持体に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料、又は有機高分子系材料などの基体に、金属を担持させてなる金属担持体は、機能性材料として、各種分野において注目され、新しい用途の開発研究が積極的になされている。

前記金属担持体としては、例えば(1)樹脂粒子などの絶縁性粒子表面に金属を被覆してなる導電性粒子、(2)樹脂材料の表面に導電性を付与し、さらに貴金属を担持してなる消毒薬や漂白剤の分解触媒、(3)多孔質担体に貴金属を担持させてなる自動車排気ガスの浄化用触媒、(4)高触媒機能を有する薄膜上に貴金属被覆を設けてなる光触媒薄膜などが開発されている。さらに、燃料電池分野においては、(5)無機酸化物担体にルテニウムなどの貴金属を担持させてなる、炭化水素化合物や酸素含有炭化水素化合物を改質して水素を発生させるための改質触媒、(6)水素ガス中の一酸化炭素を低減させる、無機酸化物担体に貴金属が担持されたシフト反応触媒、(7)炭素系材料に貴金属を担持してなる燃料電池用電極触媒などが開発されている。

- [0003] 次に、前記各金属担持体の背景について説明する。

〔導電性粒子〕

液晶などの電極部には、圧着によって導電性粒子を変形させ、特定の電極間又は方向で通電させる異方性導電部材が用いられており、この異方性導電部材用に、樹

脂粒子などの絶縁粒子表面に金などを被覆した導電性粒子が用いられる。また、電子部品に用いられるインダクター、積層コンデンサーは、導電体層に磁性体層を積層し、一体焼結することにより作製されるが、前記導電体層の形成には、通常導電性粒子を含む導電体形成用ペーストが用いられる。

[0004] 〔消毒薬の分解触媒〕

過酸化水素、オゾンなどの過酸化物は、消毒、殺菌及び漂白作用を有し、有用に用いられている物質である。しかし、高濃度では人体にも有害であり、悪影響を及ぼすことがあるため、高濃度の状態で使用して、目的の効果をえた後には中和分解処理を施すことが行われる。この分解処理において、白金などの貴金属が分解触媒として作用することが知られている。例えば、ポリフェニレンエーテル(以下「PPE」と略することがある)やポリフェニレンサルファイド(以下「PPS」と略することがある)等の樹脂材料の表面にあらかじめ導電性を付与し、これに貴金属材料を担持することによって、軽量かつ多様な構造を有する消毒薬、漂白剤等の分解触媒材料を製造することができる。

[0005] 〔自動車排気ガスの浄化用触媒〕

近年、リーンバーン自動車排気ガスの浄化用触媒として、NO_x吸蔵還元型触媒が広く使用されている。このNO_x吸蔵還元型触媒は白金、パラジウム等の触媒活性を有する貴金属粒子と、主にバリウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩が、アルミナ、ジルコニア等のセラミックのペレット状又はハニカム成形体若しくはセラミックをコーティングした金属ハニカムといった多孔質体である担体上に担持されたものである。このNO_x吸蔵還元型触媒において、貴金属粒子はNO_xの分解を促進するための触媒成分として作用し、一方のアルカリ土類金属はNO_xの吸蔵剤としての役割を有するものである。

[0006] 〔光触媒薄膜〕

光触媒活性材料(以下、単に光触媒と称することがある。)は、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、励起されて伝導帯に電子が生じ、かつ価電子帯に正孔が生じる。そして、生成した電子は表面酸素を還元してスーパーオキシドアニオン($\cdot\text{O}^2$)を生成させると共に、正孔は表面水酸基を酸化して水酸ラジカル($\cdot\text{O}$

H)を生成し、これらの反応性活性酸素種が強い酸化分解機能を発揮し、光触媒の表面に付着している有機物質を高効率で分解することが知られている。

この光触媒活性材料としては、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンが実用的なものとして有用である。そして、この光触媒活性材料層には、光触媒活性を促進させる目的で白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族金属の被覆層を設けることが行われている。

[0007] [燃料電池分野における各金属担持体]

燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のLPG、ナフサ、灯油などの石油系炭化水素等の炭化水素系燃料や酸素含有炭化水素系燃料の使用が研究されている。

[0008] 前記の炭化水素系燃料や酸素含有炭化水素系燃料を用いて水素を生成させる場合、水蒸気改質や部分酸化改質などの改質処理が施されるが、その際、改質触媒として無機酸化物担体に、ルテニウムなどの貴金属を担持した触媒が一般的に用いられる。

また、前記の改質処理で得られる水素ガス中には、通常COが含まれており、このCOは、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池などの低温作動型燃料電池において、電極として用いられる白金触媒を被毒しやすい。したがって、このCOを無害のCO₂などに転化して、CO濃度を低減させることが重要となり、そのためシフト反応を利用する方法が通常用いられ、そしてこのシフト反応触媒として、無機酸化物担体に貴金属を担持した触媒が使用される。

[0009] さらに、固体高分子型燃料電池の構成要素である電極においては、化学反応を促進させるために、グラファイト、カーボンブラックなどの炭素系材料に白金などの貴金属を担持させたものが用いられている。

このような貴金属担持体は、その用途や基体の種類などに応じて、真空蒸着やスパッタリングなどの物理的气相蒸着法(PVD法)、あるいは電気めっき法、無電解めっき法、金属コロイド担持法などの湿式法の中から適宜選ばれた方法を用いて作製されている。これらの中で、金属コロイド担持法は、金属ナノコロイド微粒子を含む金属ナノコロイド液を用いて、浸漬、噴霧、蒸発乾固などの塗布方法によって、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる方法であり、操作が簡単であって、高価な塗布装置を必要としないなどの利点を有している。なお、ここでナノコロイドとは、径が100nm未満程度のコロイド粒子をいう。

[0010] ところが、この金属ナノコロイド液は、一般に金属ナノコロイド粒子の分散安定性が悪く、凝集を生じやすいために、通常ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチンなどの水溶性高分子化合物、あるいは界面活性剤などの保護コロイド形成剤を加えて、保護コロイドを形成させることにより、金属ナノコロイド粒子の分散安定性を向上させる処置がとられている。

例えば、絶縁性基板上に堆積させた金属酸化物薄膜を、貴金属塩化物水溶液中に保護コロイド形成剤としてポリエチレングリコールモノオレイルエーテル水溶液を添加することによって得られた貴金属コロイド中に浸漬し、金属酸化物薄膜上に貴金属を担持させる方法(例えば、特許文献1参照)、炭素数1〜4のアルキル基を少なくとも一つ有する4級アンモニウム塩を保護コロイド形成剤として用い、貴金属コロイド液を調製し、これを多孔質担体に吸着させてなる排ガス浄化触媒の製造方法(例えば、特許文献2参照)、光触媒機能を有する薄膜上に界面活性剤で安定させた貴金属微粒子コロイドを塗布した後、還元性雰囲気中約400〜600℃で加熱処理する貴金属微粒子担持光触媒薄膜の製造法(例えば、特許文献3参照)などが開示されている。

[0011] しかしながら、このように保護コロイド形成剤を用いると、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させた場合、該コロイド粒子の表面に保護コロイド形成剤が付着したまま担持されるので、得られる金属担持体は有機物質を含むことになる。このような有機物質を含む金属担持体は、目的の機能を十分に発揮し得ないことがあり、その場合には、焼成処理などにより、有機物質を除く処置が必要となる。さらに、基体の種類によ

っては、焼成処理が不可能なものがあり、基体の種類が制限されるのを免れないという問題も生じる。

保護コロイド形成剤を用いない金属ナノコロイド液の製造方法としては、例えば金属塩化物が溶解した溶液に還元剤を添加し、金属イオンを還元することで金属微粒子を生成させる方法が知られている(例えば特許文献4、非特許文献1参照)。

[0012] しかしながら、このような保護コロイド形成剤を含まない金属ナノコロイド液を用いて、コロイド粒子を基体に担持させる場合、自然吸着担持法が一般的に用いられるが、この方法では担持速度が遅く、担持濃度もあまり上げることができないという問題がある。

また、金属ナノコロイド液を用いて、金属担持体を製造する場合、1回の担持操作で、基体にできるだけ多量の金属ナノコロイド粒子を担持させることが作業上好ましく、したがって、金属ナノコロイド液におけるコロイド粒子の濃度を高めることが要求される。

しかしながら、前記の保護コロイド形成剤を用いない金属ナノコロイド液の製造方法においては、高濃度の金属ナノコロイド粒子を含む金属ナノコロイド液を調製しようとすると、コロイド粒子の凝集沈殿が容易に生じるという問題がある。これは、分散に寄与しているのが金属微粒子に吸着しているイオンのみなので、粒子間の距離が近くなりすぎると、静電遮蔽が起こり、反発力が不十分となって凝集が起こるものと推察される。

したがって、保護コロイド形成剤を含まず、かつ分散安定性の良好な高濃度の金属ナノコロイド液が求められている。なお、例えば金属として白金を用い、保護コロイド形成剤を用いない場合には、150質量ppm程度の濃度の金属ナノコロイド溶液を調製するのが限界であった。

[0013] なお、金属ナノコロイド液を用い、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる方法として、従来、噴霧法がよく用いられている。しかしながら、従来の噴霧法においては、例えば揮発成分の安全性、噴霧液の濃度調整、基体の損傷、人体に対する安全性などに問題を有することがあり、さらに担持後保護コロイド形成剤を除去する操作(焼成、還元など)を必要とする場合があるなどの問題があった。

[0014] 特許文献1:特開2000-87248号公報

特許文献2:特開2002-1119号公報

特許文献3:特開平11-71137号公報

特許文献4:特開2001-224969号公報

非特許文献1:「表面」、第21巻、第8号、第450〜456頁(1983年)

発明の開示

[0015] 本発明は、このような状況下でなされたもので、保護コロイド形成剤を実質上含有せず、しかも金属ナノコロイド粒子を比較的高濃度で含有しても長期にわたって分散安定性の良好な金属ナノコロイド液、該金属ナノコロイド液を用い、金属ナノコロイド粒子を高速かつ高濃度に効率良く基体に担持させ、各種分野で有用な金属担持体を製造する方法、及びこの方法で得られた金属担持体を提供することを目的とするものである。

[0016] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、保護コロイド形成剤を実質上含まない希薄金属ナノコロイド液を調製し、このコロイド液から穏やかな条件で分散媒体を留去させて濃縮してなる、金属ナノコロイド粒子をある濃度以上に含む金属ナノコロイド液により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1)分散媒体と、金属ナノコロイド粒子を含み、かつ保護コロイド形成剤を実質上含まないことを特徴とする金属ナノコロイド液、

(2)金属ナノコロイド粒子の濃度が250質量ppm以上である上記(1)に記載の金属ナノコロイド液、

(3)保護コロイド形成剤の含有量が、金属ナノコロイド粒子に対し、全炭素として0〜200質量ppmである上記(1)又は(2)に記載の金属ナノコロイド液、

(4)金属ナノコロイド粒子の平均粒径が1〜20nmである上記(1)〜(3)のいずれかに記載の金属ナノコロイド液、

(5)金属ナノコロイド粒子が、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム及び金の中から選ばれる少なくとも一種の貴金属のナノコロイド粒子である上記

- (1)ー(4)のいずれかに記載の金属ナノコロイド液、
- (6)分散媒体が水性媒体である上記(1)ー(5)のいずれかに記載の金属ナノコロイド液、
- (7)上記(1)ー(6)のいずれかに記載の金属ナノコロイド液を用い、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させることを特徴とする金属担持体の製造方法、
- (8)基体として導電性基体を用い、電着法により、前記基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる上記(7)に記載の金属担持体の製造方法、
- (9)金属ナノコロイド液が、該コロイド液の製造過程で用いた還元剤を、金属ナノコロイド粒子を構成する金属の原子モル量に対し、0.03ー0.25倍の分子モル量含む上記(8)に記載の金属担持体の製造方法、
- (10)導電性基体が、炭素系材料、導電性金属酸化物系材料あるいは金属系材料を素材とするもの、又はセラミックス系材料、非導電性金属酸化物系材料あるいは有機高分子系材料を素材とし、かつ表面に導電層を有するものである上記(8)又は(9)に記載の金属担持体の製造方法、
- (11)導電性基体が、金属ナノコロイド液の製造過程で用いた還元剤により、予め表面処理されたものである上記(8)ー(10)のいずれかに記載の金属担持体の製造方法、
- (12)分散媒体が水系媒体であり、かつ噴霧法により、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる上記(7)に記載の金属担持体の製造方法、
- (13)気相中で金属ナノコロイド液の濃縮を行うと共に、金属ナノコロイド粒子を基体に担持させる上記(12)に記載の金属担持体の製造方法、
- (14)50ー90℃に加熱された基体に対し、金属ナノコロイド液を噴霧する上記(12)又は(13)に記載の金属担持体の製造方法、
- (15)表面にマスキング材が装着された基体に対し、金属ナノコロイド液を、前記マスキング材を介して選択的に噴霧する上記(12)ー(14)のいずれかに記載の金属担持体の製造方法、
- (16)基体が、炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料又は有機高分子系材料を素材とするものである上記(12)ー(15)のいずれかに記載の金属担

持体の製造方法、及び

(17) 上記(7)～(16)のいずれかに記載の製造方法により得られることを特徴とする金属担持体、
を提供するものである。

[0017] 本発明によれば、保護コロイド形成剤を実質上含有せず、しかも平均粒径1～20nm程度の金属ナノコロイド粒子を、比較的高濃度で含有しても長期間にわたって分散安定性の良好な金属ナノコロイド液を提供することができ、また該金属ナノコロイド液を用い、電着法により、又は噴霧法により、金属ナノコロイド粒子を基体に効率よく担持させ、各種分野で有用な金属担持体を工業的に有利に製造する方法、及びこの方法で得られた金属担持体を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の金属ナノコロイド液は、分散媒体と、金属ナノコロイド粒子を含み、かつ保護コロイド形成剤を実質上含まない。ここで、保護コロイド形成剤とは、従来、コロイド粒子の分散安定性を保持するためにコロイド液に含有されているもので、コロイド粒子表面に付着して保護コロイドを形成する物質のことである。このような保護コロイド形成剤としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチンなどの水溶性高分子物質、界面活性剤、高分子キレート化剤(例えば、特開2000-279818号公報における[0013]に記載の化合物)などが挙げられる。

[0019] 本発明においては、このような保護コロイド形成剤を実質上含まなくても金属ナノコロイド粒子の分散安定性が良好であり、実用上十分な長期間、例えば3～30日間程度安定した分散性を保持する。なお、保護コロイド形成剤を実質上含まないとは、当該金属ナノコロイド液中の保護コロイド形成剤の含有量が、金属ナノコロイド粒子に対し、全炭素として0～200質量ppm程度であることを意味する。

[0020] 当該金属ナノコロイド液においては、金属ナノコロイド粒子の濃度は、希薄濃度から高濃度まで広い範囲で選定することができるが、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる際の実用面及び該粒子の分散安定性の面から、通常40～3000質量ppm程度である。本発明の金属ナノコロイド液においては、金属ナノコロイド粒子の濃度を、250質量ppm以上とすることができ、一般のもの(通常200質量ppm以下)に比べて

高濃度とすることができる。しかし、この濃度が高すぎると分散安定性が悪くなるので、分散安定性を考慮すると好ましい濃度は、250～3000質量ppm、より好ましくは500～2000質量ppm、特に好ましくは1000～2000質量ppmの範囲である。

[0021] また、前記金属ナノコロイド粒子の平均粒径は、通常1～20nm、好ましくは1～10nmの範囲であるが、該金属ナノコロイド粒子を触媒に用いる場合には、触媒活性の点から、1.6～5nmの範囲が好ましい。

[0022] 金属ナノコロイド粒子の種類については特に制限はないが、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム及び金の中から選ばれる少なくとも一種の貴金属のナノコロイド粒子であることが好ましい。

当該金属ナノコロイド液における分散媒体としては、後述する金属ナノコロイドの製造上の面から、例えば、水、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類などを用いることができる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどが例示でき、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが例示できる。また、エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどが、エーテル類としては、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテルなどが例示できる。前記分散媒体は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、水又はアルコール類あるいはそれらの混合物のような水性媒体が好ましい。

また、本発明の金属ナノコロイド液を用いて、後に詳述する噴霧法により、金属担持体を製造する場合には、金属ナノコロイド液は水系コロイド液であることが好ましい。ここで水系とは、分散媒体として、それを構成する主要成分が水であり、必要に応じ、本発明の効果が損なわれない範囲で、アルコール類などの水と混和性のある有機溶剤を加えた水系媒体を用いたものを指す。

このような水系コロイド液であると、噴霧法で基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる場合、環境衛生上好ましい上、基体に対する悪影響が少なく、コロイド液の濃度調整も容易であり、かつ廃液処理の問題も少ない。

[0023] 本発明の金属ナノコロイド液は、例えば以下のようにして製造することができる。

水としては、蒸留水、イオン交換水、限外濾過水などの純水を十分に煮沸して、溶

存酸素を除いたものを使用する。

上記の純水を用いて調製した金属塩水溶液に還元剤水溶液を、金属塩濃度が 1×10^{-4} — 15×10^{-4} モル／リットル程度になるように、かつ還元剤が金属塩に対して、1—20倍当量程度になるように加え、煮沸状態で30—300分間程度反応を行ったのち、室温まで急冷して反応を停止させる。

[0024] 次いで、所望に応じ、イオン交換樹脂を充填したカラムに、反応終了液を通し、未反応の金属塩及び還元剤を除去することで、希薄金属ナノコロイド液が得られる。除去の程度は、コロイド液の電気伝導度を測定することにより判断することができるが、100ミリリットルのコロイド液では、イオン交換樹脂がアンバーライトMB-1（商品名、オルガノ株式会社製）の場合、6ミリリットル程度で十分である。この際、イオン交換樹脂に吸着される金属ナノコロイド粒子は、極く僅かである。なお、後述の濃縮工程を行う場合は、濃縮後にイオン交換樹脂で処理することもできる。

[0025] このようにして得られた希薄金属ナノコロイド液は、そのまま担持用として用いることができるが、高濃度の金属ナノコロイド液を担持用として用いる場合には、前記の希薄金属ナノコロイド液（例えば、金属ナノコロイド粒子を40—120質量ppm程度含有し、かつ保護コロイド形成剤を実質上含まない希薄金属ナノコロイド液）を、穏やかな条件（例えば非煮沸状態）にて加熱処理し、該コロイド液中の分散媒体を留去させ、濃縮することにより調製することができる。濃縮の条件によって、例えば煮沸状態になった場合などは、対流や生じる気泡の破裂などの影響によって、コロイド粒子の凝集が生じやすくなる。従って、コロイド粒子の凝集が生じないような穏やかな条件を選択することが好ましい。分散媒体が水である場合には、常圧下又は減圧下に50—90℃程度の温度で、15分—240分程度の時間をかけて水を留去させればよく、減圧度、温度及び濃縮の時間を変化させることによって、コロイド溶液の濃度を制御することができる。

[0026] 前記方法における還元剤としては、水に溶解するものであれば特に限定されるものではなく、アルコール類、クエン酸類、カルボン酸類、ケトン類、エーテル類、アルデヒド類またはエステル類が例示される。また、これらの二種以上を併用してもよい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチ

レングリコール、グリセリンなどが例示される。クエン酸類としては、クエン酸や、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウムなどのクエン酸塩が例示される。カルボン酸類としては、ぎ酸、酢酸、フマル酸、リンゴ酸、コハク酸、アスパラギン酸及びそれらのカルボン酸塩などが例示される。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトンなどが例示される。エーテル類としては、ジエチルエーテルなどが例示される。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどが例示される。エステル類としては、ぎ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどが例示される。

- [0027] 平均粒径1〜20nm程度の安定な金属ナノコロイド粒子を生成する観点からは、還元剤としてアルコール類、クエン酸類またはカルボン酸類が好ましい。特に平均粒径1〜5nmの安定な金属のコロイド粒子を生成するためには、クエン酸類が好適であり、特に還元性が高く、取り扱いも容易なクエン酸ナトリウムが好ましい。ただし、該コロイド粒子は、触媒活性の面では、その平均粒径が1.6nm以上であることが好ましい。また、反応媒体としては、前述の分散媒体の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。
- [0028] 一方、金属塩は、反応媒体に溶解し、還元剤により還元されるもので、コロイド粒子となりうるものであれば、その種類はとくに限定されるものではない。例えば、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、金、鉛、イリジウム、コバルト、鉄、ニッケル、銅、スズなど、好ましくは白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、金などの貴金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩またはこれらの金属錯化合物などが挙げられる。また、これらの2種以上を併用してもよい。二種の金属塩を併用する場合は、合金のコロイド粒子を製造することができる。金属塩として白金塩を用いた場合は、コロイド粒子の粒径が特に小さくなり、平均粒径1〜5nm程度の安定なコロイド粒子が得られる。とくに、塩化白金酸を使用すれば、コロイド粒子の粒径の均一化を一層図ることができる。
- [0029] 本発明の金属ナノコロイド液は、金属ナノコロイド粒子の平均粒径が1〜20nm程度の範囲で均一性が高く、また、該金属ナノコロイド粒子の濃度を1000質量ppm以上と高くすることが可能であり、保護コロイド形成剤が実質上含まれていないにもかかわらず、分散安定性に優れている。

したがって、この金属ナノコロイド液を担持用材料として用い、浸漬法、電着法、噴霧法などの公知の手段により、金属ナノコロイド粒子を、基体に容易にかつ強固に担持することができ、所望の金属担持体を製造することができる。また、該金属ナノコロイド液は、実質上保護コロイド形成剤を含まないので、金属ナノコロイド粒子が担持された基体を焼成処理しなくてすみ、製造工程を簡素化できるだけでなく、焼成による残渣及び不純物の発生を回避することもできる。

[0030] 本発明の金属ナノコロイド溶液を用い、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる方法としては、種々あるが、電着法及び噴霧法が好適に挙げられる。

電着法を用いる場合には、基体として導電性基体を用いられる。

この導電性基体としては、例えば(1)炭素系材料、導電性金属酸化物系材料、金属系材料を素材とするもの、(2)セラミックス系材料、非導電性金属酸化物系材料、有機高分子系材料などを素材とし、かつ少なくともその表面に導電層を有するものを用いることができる。

前記(1)の炭素系材料としては、活性炭、木炭、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などが例示され、導電性金属酸化物系材料としては、代表的なものとして錫ドープ酸化インジウム(ITO)などが例示される。金属系材料としては鋳鉄、鋼、鉄系合金、アルミニウム及びその合金、マグネシウム及びその合金、亜鉛及びその合金、銅及びその合金、チタン及びその合金、ニッケル、コバルト及びそれらの合金などが例示される。

[0031] 一方、前記(2)のセラミックス系材料や非導電性金属酸化物系材料としては、アルミナ、チタニア、マグネシア、シリカ、シリカ・アルミナ、ジルコニア、ゼオライト、ガラスなどが例示される。また、有機高分子系材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネートなどのポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、脂環式構造含有重合体などのポリオレフィン系樹脂、セロファン、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレートなどのセルロース類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、

ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリアミドなどが例示される。これらの材料は非導電性であるので、少なくともその表面に導電性を付与することが必要である。すなわち、表面に導電層を形成するか、又は導電性微粒子や導電性繊維を原料に混合して形成したものを用いる。導電層を形成する材料又は混合される導電性微粒子や導電性繊維などの材料は、導電性を有するものであればよく、特に制限はない。

[0032] 前記導電性基体の形態、形状については特に制限はなく、棒状体、繊維、織布、不織布、フィルム、シート、板状体などが例示される。

本発明においては、前述の金属ナノコロイド液を用い、電着法により前記導電性基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる。この電着法としては、例えば、従来水性塗料を用いた電着塗装(電気泳動塗装ともいわれる。)において慣用されている方法を採用することができる。

具体的には、導電性基体に、金属ナノコロイド粒子の荷電とは逆符号の直流電圧を印加して作用電極とする。この際、対極としては、金属ナノコロイド液槽を鋼板などで作製し、そのまま該槽を対極としてよく、あるいは上記槽を絶縁材料で作製し、別途対極を設けてもよい。

[0033] このようにして、導電性基体からなる作用電極と対極との間に直流電流を通電すると、金属ナノコロイド液中のコロイド粒子は、導電性基体に集まり、ここで電荷を失って該基体表面に定着することにより担持される。この際、直流電源としては、例えばシリコン整流器を用いて交流を直流に変換して用いることができる。

この電着法においては、金属ナノコロイド粒子の分散安定性をさらに向上させるために、使用する金属ナノコロイド液の製造過程で用いた還元剤を、金属ナノコロイド粒子を構成する金属のモル量に対し、0.03〜0.25倍モル程度の割合で、該金属ナノコロイド液に含有させることが望ましい。これにより、例えばニッケルイオンなどの共存イオンに起因する金属ナノコロイド粒子の凝集を抑制することができる。前記還元剤としては、例えばクエン酸ナトリウムが好適である。

[0034] また、この電着法による金属ナノコロイド粒子の担持においては、コロイド粒子の荷電状態と基体表面の荷電状態の組み合わせにより、担持されにくい組み合わせが存在す

ることがある。この場合には、該基体を、使用する金属ナノコロイド液の製造過程で用いた還元剤、好ましくはクエン酸ナトリウムにより、予め表面処理することが望ましい。

このような本発明の方法により、電着法による金属ナノコロイド粒子を担持させる場合、下記の効果を奏する。

- (1) 金属ナノコロイド粒子の特性を維持したまま担持することができる。
- (2) 保護コロイド形成剤を含有しないコロイド液を使用するにもかかわらず、担持速度が速く、高濃度に担持することができる。
- (3) 共存イオンの存在下でも、保護コロイド形成剤なしで、コロイド粒子の安定分散を維持することができる。
- (4) 電荷的に担持されにくい基体に対しても担持を促進することができる。

本発明はまた、前述の電着法により、導電性基体に金属ナノコロイド粒子を担持させることにより得られた金属担持体をも提供する。

[0035] 次に、噴霧法においては、基体として、例えば炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料、有機高分子系材料などを用いることができる。

前記炭素系材料としては、活性炭、木炭、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などが例示され、セラミックス・金属酸化物系材料としては、アルミナ、チタニア、マグネシア、シリカ、シリカ・アルミナ、ジルコニア、ゼオライト、炭化珪素、窒化珪素、ガラスなどが例示される。金属系材料としては、鋳鉄、鋼、鉄系合金、アルミニウム及びその合金、マグネシウム及びその合金、亜鉛及びその合金、銅及びその合金、チタン及びその合金、ニッケル、コバルト及びそれらの合金などが例示される。

[0036] 有機高分子系材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネートなどのポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、脂環式構造含有重合体などのポリオレフィン系樹脂、セロファン、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレートなどのセルロース類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリアミドなどが例示される。

[0037] 基体の形態・形状もとくに限定されるものではなく、棒状体、繊維、織布、不織布、フィルム、シート、板状体または粉体などが例示される。これらの中でもガラス繊維及び鱗片状ガラスからなる基体が好適である。ガラス繊維及び鱗片状ガラスは、酸・アルカリ溶液を用いて薬液処理されると、その表面が容易に多孔質化する。この多孔質における細孔の平均径は、通常は1〜10nm程度であることから、上記のコロイド粒子であれば、多孔質の細孔内に上手く入り込むことができ、そこに強固に定着することができる。

[0038] 本発明においては、前述の水系金属ナノコロイド液を用い、噴霧法により前記基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる。この噴霧法としては、公知の各種方法を用いることができる。例えば(1)エアスプレーガンを使用し、圧縮空気の噴流でコロイド液を霧化して基体に塗布する方法、(2)エアレススプレーガンを使用して塗布する方法、(3)インクジェット方式により塗布する方法などを採用することができる。

前記(2)のエアレススプレーガンを使用する方法においては、密閉した装置内に高圧ポンプでコロイド液を送り込み、括約したノズルから放出すると、急激に容積変化を生じて微粒化し、高速で基体に到着し、塗布が完了する。コロイド液の霧化に空気を使用しないのでエアレススプレーと称する。前記(1)のエアスプレーが外的な力(圧縮空気)の利用であるのに対して、エアレススプレーは内的な力(液圧)の利用である。

[0039] 本発明の方法においては、基体に、高い濃度で金属ナノコロイド粒子を担持させるために、金属ナノコロイド液を気相で濃縮すると共に、金属ナノコロイド粒子を基体に担持させることが好ましく、また、生産性の向上のために、50〜90℃程度に加熱された基体に対し、金属ナノコロイド液を噴霧することが好ましい。さらに、本発明においては、所定のパターンを有するマスキング材が表面に装着された基体に対し、金属ナノコロイド液を、前記マスキング材を介して選択的に噴霧することもできる。

このような本発明の方法により、噴霧法による金属ナノコロイド粒子を担持させる場合、下記の効果を奏する。

(1)分散媒体が水系であるので、環境衛生面で有利であると共に、基体に損傷を与えるおそれが少ない。

(2)コロイド液の濃度調整が容易である。

(3)保護コロイド形成剤が実質上含まれていないので、焼成や還元などの操作が不要であって、金属微粒子の特性が損なわれない。

(4)スプレーガン、ノズルなどのメンテナンスが容易である。

本発明はまた、前述の噴霧法により、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させることにより得られた金属担持体をも提供する。

実施例

[0040] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、得られた白金コロイド液の過酸化水素分解活性(触媒活性)は、下記の方法に従って測定した。

<過酸化水素分解活性(触媒活性)>

三角フラスコにスターラーを入れて、おもりを付けたのち、温度50℃の湯浴にセットする。スターラーをまわし(標準時のスターラー目盛りは3)、濃度30質量%の過酸化水素水10cm³をピペッターで三角フラスコに入れ、5分間以上保持する。次いで、マイクロピペッターでコロイド液1×10⁻¹cm³をとって三角フラスコに入れて、すぐに栓をする。その時点を0として、発生する酸素の量(mol)を流量計で測定する。測定時間は15秒、30秒、45秒、60秒、75秒、90秒後である。

15秒後から60秒後までのデータから、単位時間、単位白金量当たりの酸素発生量(mol-O₂/mg-Pt/min)を求める。1サンプルについて3回同様の測定を実施して、その平均値をデータとする。

[0041] 実施例1

1500mlフラスコ、100ml三角フラスコ、200ml三角フラスコ、還流コンデンサー及び攪拌子を王水中に一昼夜浸し、イオン交換及び限外濾過した純水を用いて前記器具を十分に洗浄した。イオン交換及び限外濾過した純水850mlと攪拌子とを前記1500mlフラスコに投入し、還流コンデンサーをフラスコ上部に設置して、これを100℃まで加熱・昇温した。純水中の溶存酸素を取り除くため、そのまま1時間煮沸を行った。一方、100ml三角フラスコに、塩化白金酸(H₂PtCl₆・6H₂O)400mg(白金とし

て150mg)を秤量して投入し、そこにイオン交換及び限外濾過した純水を加えて50mlとした。また、200ml三角フラスコに、クエン酸ナトリウム1.0gを秤量して投入し、イオン交換及び限外濾過した純水を加えて100mlとした。純水の溶存酸素を取り除いた後、1500mlフラスコに100ml三角フラスコからテトラクロロ白金酸水溶液を投入し、再度100℃まで加熱・昇温した。さらに、溶存酸素を除去するため、30分間煮沸を行った。続いて、200mlフラスコからクエン酸ナトリウム水溶液を煮沸状態が維持されるように徐々に添加した。この反応溶液において、白金濃度は $150\text{mg/L} = 7.7 \times 10^{-4}\text{mol/L} = 3.08 \times 10^{-3}\text{N}$ であり、白金のモル濃度に対するクエン酸ナトリウムのモル濃度比は13.2となる。また、クエン酸ナトリウムは一電子供与体として機能するから、白金の当量濃度に対するクエン酸ナトリウムの当量濃度の比は3.3となる。

[0042] クエン酸ナトリウム水溶液を1500mlフラスコに全て添加した後、煮沸状態で還元反応を継続させ、反応開始から90分後に反応を止めて、その反応液を室温まで急冷した。冷却した反応溶液をイオン交換樹脂アンバーライトMB-1(オルガノ株式会社製)を詰めたカラムに通し、反応溶液中に残存する金属イオンおよび還元剤を取り除いて安定な白金コロイド液を得た。この白金コロイド液について、プラズマ発光分光分析法により白金コロイド粒子の濃度を測定すると共に、透過型電子顕微鏡を用いて、その平均粒径を測定した。その結果、白金コロイド粒子の濃度は 120mg/L 、平均粒径は1.1nmであった(以下「低濃度白金コロイド液A」ということがある)。また、該低濃度白金コロイド液の過酸化水素分解活性は、 $0.39\text{mol-O}_2/\text{mg-Pt}/\text{min}$ であった。

[0043] 次に、この低濃度白金コロイド液を、5.3kPa、60℃の条件で120分間加熱処理し、コロイド液中の水分を蒸発させて、 1000mg/L の高濃度の白金コロイド液を調製した(以下「高濃度白金コロイド液B」ということがある)。この高濃度白金コロイド液の過酸化水素分解活性は $0.41\text{mol-O}_2/\text{mg-Pt}/\text{min}$ であり、濃縮前の過酸化水素分解活性と同等であった。

このことから、高濃度白金コロイド液中の白金コロイド粒子の分散状態は、濃縮操作を行う前のコロイド液中のそれと同様と推定された。すなわち、活性を保持した状態で高濃度化を実現することができることが確認された。

このようにして得られた高濃度白金コロイド液を、常温大気中で二週間保管した後、再度触媒活性の測定を行った。その結果同等の活性を示すことが確認された。すなわち、実用上問題ない程度の液寿命を有することが確認された。

[0044] 実施例2

実施例1に準拠して反応を行い、平均粒径3.5nm、濃度40mg/Lの白金コロイド液を得たのち、実施例1と同様にして濃縮操作及び保管を行い、触媒活性を評価した。その結果、得られた高濃度白金コロイド液は、実施例1と同様に、濃縮後も濃縮前と変わらない触媒活性を保持すると共に、長寿命であることが確認された。

[0045] 実施例3

1500mlフラスコ、100ml三角フラスコを2個、200ml三角フラスコ、還流コンデンサー及び攪拌子を王水中に一昼夜浸し、イオン交換及び限外濾過した純水を用いて前記器具を十分に洗浄した。イオン交換及び限外濾過した純水850mlと攪拌子とを前記1500mlフラスコに投入し、還流コンデンサーをフラスコ上部に設置して、これを100℃まで加熱・昇温した。純水中の溶存酸素を取り除くため、そのまま20分以上煮沸した。

次に、200ml三角フラスコに、クエン酸三ナトリウム二水和物3.0gを秤量して投入し、イオン交換及び限外濾過した純水を加えて50mlとした。こうして調製したクエン酸ナトリウム水溶液を少量ずつ、前記1500mlフラスコ中の純水に添加し、10分間煮沸させた。

一方、100ml三角フラスコに、塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 520mg (白金として196mg)を秤量して投入し、そこにイオン交換及び限外濾過した純水を加えて50mlの塩化白金酸水溶液とした。また、他の100ml三角フラスコに、塩化ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=3-4$) 250mg (ルテニウムとして約93mg)を秤量して投入し、そこにイオン交換及び限外濾過した純水を加えて50mlの塩化ルテニウム溶液とした。

前記1500mlフラスコ中の煮沸状態の液に、前記塩化白金酸溶液50mlを添加した。添加により冷却された液が再び煮沸状態となった後に、前記塩化ルテニウム溶液50mlを添加した。再度煮沸状態とし、その状態を維持したまま1時間保持して、還

元反応を行った。この反応溶液を室温まで冷却し、冷却した反応溶液をイオン交換樹脂アンバーライトMB-1(オルガノ株式会社製)を詰めたカラムに通し、反応溶液中に残存する金属イオンおよび還元剤を取り除いて安定な白金-ルテニウムコロイド液を得た。この白金コロイド液について、プラズマ発光分光分析法により白金コロイド粒子の濃度を測定すると共に、透過型電子顕微鏡を用いて、その平均粒径を測定した。その結果、白金-ルテニウムコロイド粒子の濃度は250mg/L、平均粒径は3.5nm、白金とルテニウムのモル比は1:1であった。

また、白金-ルテニウムコロイド液の過酸化水素分解活性は $0.51\text{mol-O}_2/\text{mg-Pt}/\text{min}$ であった。

[0046] 次に、この白金-ルテニウムコロイド液を、5.3kPa、60℃の条件で120分間加熱処理し、コロイド液中の水分を蒸発させて、1000mg/Lの高濃度の白金-ルテニウムコロイド液を調製した。

この高濃度白金-ルテニウムコロイド液の過酸化水素分解活性は $0.51\text{mol-O}_2/\text{mg-Pt}/\text{min}$ であり、濃縮前の過酸化水素分解活性と同等であった。

このことから、高濃度白金-ルテニウムコロイド液中の白金-ルテニウムコロイド粒子の分散状態は、濃縮操作を行う前のコロイド液中のそれと同様と推定された。すなわち、活性を保持した状態で高濃度化を実現することができることが確認された。

このようにして得られた高濃度白金-ルテニウムコロイド液を、常温大気中で二週間保管した後に、再度触媒活性の測定を行った。その結果同等の活性を示すことが確認された。すなわち、実用上問題ない程度の液寿命を有することが確認された。

[0047] 実施例4

実施例1で調製した低濃度白金コロイド液A中に、基体である導電膜付きガラスを浸漬し、下記の条件で直流電圧を印加することによって、下記に示す電圧印加時間のいずれにおいても、白金コロイド粒子をガラス表面に担持させることができた。

<電圧印加条件>

基体 : ITO膜付きガラス(作用極)

対極 : 白金線

電圧 : 0~3Vの範囲で掃引(掃引速度:0.5V/分)

電圧印加時間 : 10分、60分、300分

電着温度 : 25℃(室温)

また、上記白金コロイド液25mlにクエン酸ナトリウムを添加しないもの、及びクエン酸ナトリウムを15.0ミリモル/L濃度になるように添加したものに、それぞれ1.7ミリモルのニッケルイオンを添加したところ、クエン酸ナトリウムを添加しないコロイド液は、凝集・沈殿が確認されたが、クエン酸ナトリウムを添加したコロイド液では、凝集・沈殿は発生しなかった。

[0048] 実施例5

実施例1で調製した高濃度白金コロイド液Bを用いて、実施例4と同様に評価した結果、上記に示す電圧印加時間のいずれにおいても、白金コロイド粒子をガラス表面に担持させることができた。

[0049] 実施例6

塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)450mgを原料として用いたこと以外は実施例1と同様にして安定な白金コロイド液を得た。実施例1と同様に評価したところ、白金コロイド粒子の濃度は135mg/L、平均粒径は1.1nmであった。

無電解めっきの方法で表面にNi導電性層を設けた変性PPE(非結晶質ポリフェニレンエーテル)からなる基体を上記白金コロイド液中に浸漬し、下記の条件で直流電圧を印加することによって、白金コロイド粒子を変性PPE基体表面に担持させることができた。

<電圧印加条件>

基体 : 変性PPE(Ni導電性層あり、大きさ10mm×30mm、厚み2mm)

対極 : ステンレス鋼(SUS304)

電圧 : 5V

電圧印加時間 : 10分

電着温度 : 25℃(室温)

[0050] 実施例7

無電解めっきの方法で表面にAg導電性層を設けた変性PPEからなる基体を、実施例6で調製した白金コロイド液中に浸漬し、下記の条件で直流電圧を印加すること

によって、白金コロイド粒子を変性PPE基体表面に担持させることができた。

<電圧印加条件>

基体 : 変性PPE (Ag導電性層あり、大きさ10mm×30mm、厚み2mm)

対極 : ステンレス鋼 (SUS304)

電圧 : 8V

電圧印加時間 : 15分

電着温度 : 25℃ (室温)

[0051] 実施例8

電圧印加時間を8分としたこと以外は実施例7と同様に行ったところ、同様に白金コロイド粒子を変性PPE基体表面に担持させることができた。

[0052] 実施例9及び10

実施例7及び実施例8で得られた白金コロイド担持変性PPEを試料として、濃度3質量%の過酸化水素に浸漬し、その後の残留過酸化水素の濃度を測定することにより、過酸化水素の分解速度を評価した。その結果、経過時間(単位:時間)と残存濃度(単位:mg/L)について表1の結果を得た。この結果から、電圧印加条件の選択により貴金属コロイド担持量の制御が可能であること、すなわち、電圧印加条件の選択により所望の触媒活性を有する触媒を製造することができることが明らかとなった。よって、消毒、殺菌及び漂白などの用途においては、消毒などの作用と分解速度の調節が容易である。

[0053] [表1]

表1 残存過酸化水素濃度(mg/L)

	触媒	経過時間(時間)					
		0	2	3	4	5	6
実施例9	実施例7で調製した白金コロイド粒子担持変性PPE	30000	800	300	80	20	10
実施例10	実施例8で調製した白金コロイド粒子担持変性PPE	30000	1000	600	300	150	80

[0054] 実施例11

実施例1で調製した低濃度白金コロイド液Aを、工業用スプレーガン(アネスト岩田(

株)製「IWATA-W88」)にて、カーボン粒子を担持させた不織布に塗布条件を変えて塗布した。塗布条件は、エア圧が0.2MPaで、塗布量が 5cm^3 、 10cm^3 、 20cm^3 の3通りである。この塗布試験の結果、以下に示す事項を確認することができた。

(1)いずれの条件においても良好に塗布することができ、塗布後のスプレーガンにも目詰まり等はなく、付着した溶液も水洗によって容易に洗浄することができた。

(2)塗布後の基体はそのまま放置することによって水分を蒸発させ、担持を完了させることができた。

(3)また、 50°C に設定した乾燥機の中で乾燥させることによって、担持完了までの時間を大幅に短縮することができた(担持時間が約 $1/10$ になった)。

(4)担持完了後に得られたサンプルの過酸化水素分解活性を測定したところ、塗布した白金コロイドに含まれる白金粒子が発揮すると期待される触媒活性に非常に近い値が得られた。

(5)上記の工業用スプレーガンの代わりに、市販の霧吹きを用いて白金コロイド液を塗布した場合でも、同様に良好なサンプルが得られ、霧吹きの洗浄、メンテナンスも非常に容易であった。

(6)また、この白金コロイド液を 80°C のホットプレート上に置き、分散媒である水を蒸発させることによって約2倍に濃縮させた。これを同様に塗布したところ、良好なサンプルが得られ、スプレーガン、霧吹きのメンテナンスも容易であった。当然白金濃度は濃縮されているため、過酸化水素分解活性は通常のサンプルに比べて2倍強と大幅に高い値が得られた。

(7)さらに、濃縮を行い、白金コロイド粒子の濃度を 1000mg/L としたもの、及び白金コロイド粒子の濃度を 2000mg/L としたものを調製し、上記と同様に塗布試験を行ったところ、良好に塗布することができ、塗布後のスプレーガンにも目詰まり等はなく、付着した溶液も水洗によって容易に洗浄することができた。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明の金属ナノコロイド液は、保護コロイド形成剤を含有せず、かつ高濃度で金属ナノコロイド粒子を含み、しかも長期にわたって分散安定性が良好であり、各種基体に対する担持用材料として好適に用いられる。

また、本発明の金属担持体の製造方法によれば、電着法又は噴霧法により金属ナノコロイド粒子を基体に効率良く担持させることができる。

本発明の金属ナノコロイド液及び金属担持体の製造方法は、具体的には、(1)導電性粒子、(2)自動車排気ガスの浄化用触媒、(3)光触媒薄膜、(4)燃料電池用の改質触媒、シフト反応触媒、電極触媒などに用いられる。

請求の範囲

- [1] 分散媒体と、金属ナノコロイド粒子を含み、かつ保護コロイド形成剤を実質上含まないことを特徴とする金属ナノコロイド液。
- [2] 金属ナノコロイド粒子の濃度が250質量ppm以上である請求項1に記載の金属ナノコロイド液。
- [3] 保護コロイド形成剤の含有量が、金属ナノコロイド粒子に対し、全炭素として0〜200質量ppmである請求項1又は2に記載の金属ナノコロイド液。
- [4] 金属ナノコロイド粒子の平均粒径が1〜20nmである請求項1〜3のいずれかに記載の金属ナノコロイド液。
- [5] 金属ナノコロイド粒子が、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム及び金の中から選ばれる少なくとも一種の貴金属のナノコロイド粒子である請求項1〜4のいずれかに記載の金属ナノコロイド液。
- [6] 分散媒体が水性媒体である請求項1〜5のいずれかに記載の金属ナノコロイド液。
- [7] 請求項1〜6のいずれかに記載の金属ナノコロイド液を用い、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させることを特徴とする金属担持体の製造方法。
- [8] 基体として導電性基体を用い、電着法により、前記基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる請求項7に記載の金属担持体の製造方法。
- [9] 金属ナノコロイド液が、該コロイド液の製造過程で用いた還元剤を、金属ナノコロイド粒子を構成する金属の原子モル量に対し、0.03〜0.25倍の分子モル量含む請求項8に記載の金属担持体の製造方法。
- [10] 導電性基体が、炭素系材料、導電性金属酸化物系材料あるいは金属系材料を素材とするもの、又はセラミックス系材料、非導電性金属酸化物系材料あるいは有機高分子系材料を素材とし、かつ表面に導電層を有するものである請求項8又は9に記載の金属担持体の製造方法。
- [11] 導電性基体が、金属ナノコロイド液の製造過程で用いた還元剤により、予め表面処理されたものである請求項8〜10のいずれかに記載の金属担持体の製造方法。
- [12] 分散媒体が水系媒体であり、かつ噴霧法により、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる請求項7に記載の金属担持体の製造方法。

- [13] 気相中で金属ナノコロイド液の濃縮を行うと共に、金属ナノコロイド粒子を基体に担持させる請求項12に記載の金属担持体の製造方法。
- [14] 50〜90℃に加熱された基体に対し、金属ナノコロイド液を噴霧する請求項12又は13に記載の金属担持体の製造方法。
- [15] 表面にマスキング材が装着された基体に対し、金属ナノコロイド液を、前記マスキング材を介して選択的に噴霧する請求項12〜14のいずれかに記載の金属担持体の製造方法。
- [16] 基体が、炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料又は有機高分子系材料を素材とするものである請求項12〜15のいずれかに記載の金属担持体の製造方法。
- [17] 請求項7〜16のいずれかに記載の製造方法により得られることを特徴とする金属担持体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B22F9/00, B01J23/42, B01J23/46										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B22F9/00-9/30										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2005</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2005</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2005</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
Y	JP 03-134106 A (Studiengesellschaft Kore mbH.), 07 June, 1991 (07.06.91), Claims; page 5, upper left column to upper right column & US 5308377 A & US 5580492 A & EP 423627 A1 & DE 3934351 A & CA 2027257 A	1-17								
Y	JP 2002-241813 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-17								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 14 March, 2005 (14.03.05)		Date of mailing of the international search report 29 March, 2005 (29.03.05)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-166006 A (Asahi Kasei Corp.), 13 June, 2003 (13.06.03), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	1-17
Y	JP 54-092588 A (United Technologies Corp.), 21 July, 1979 (21.07.79), Claims; page 3, lower left column & US 4136059 A & EP 2651 A1 & DE 2862114 A & CA 1098890 A & IL 56123 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/00, B01J23/42, B01J23/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/00~9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 03-134106 A (シユツウデイエンゲゼルシャフト・コール・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 1991. 06. 07, 特許請求の範囲、第5頁左上欄~右上欄 & US 5308377 A & US 5580492 A & EP 423627 A1 & DE 3934351 A & CA 2027257 A	1-17
Y	JP 2002-241813 A (バンドー化学株式会社) 2002. 08. 28, 特許請求の範囲、第0010段落 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2003-166006 A (旭化成株式会社) 2003. 06. 13, 特許請求の範囲、第0024段落 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 54-092588 A (ユナイテッド・テクノロジー・コーポレーション) 1979. 07. 21, 特許請求の範囲、第3頁左下欄 & US	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4 K

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	4136059 A & EP 2651 A1 & DE 2862114 A & CA 1098890 A & IL 56123 A	